



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament de Química Orgànica

Programa de doctorat: Química Orgànica

Bienni: 2002-2004

HOMOASOCIACIÓN DE PORFIRINAS SOLUBLES EN AGUA

Memoria que presenta Carlos Escudero Rodríguez para optar al título de Doctor en
Química

Revisada por:

Josep M^a Ribó i Trujillo (director de tesis)
Departament de Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Carlos Escudero Rodríguez,
Departament de Química Orgànica,
Universitat de Barcelona.

Barcelona, octubre de 2007

CONCLUSIONES

1) Se ha descrito una nueva vía de sulfonación de DPP que únicamente tiene lugar en presencia de SO_3 libre y que proporciona la sulfonación en las posiciones *meso*.

2) La determinación espectroscópica del pK_a de la Na_4DPPS_4 , proporciona los valores de $\text{pK}_{a3} = 5,6 \pm 0,2$ (monoácido) y $\text{pK}_{a4} = 4,1 \pm 0,2$ (diácido) a $\lambda_{\text{anal.}} = 414$ nm y $\text{pK}_{a(1/2)} = 3,7 \pm 0,2$ [$\text{pK}_{a(1/2)} = (\text{pK}_{a3} + \text{pK}_{a4})/2$] para $\lambda_{\text{anal.}} = 433$ nm. Estos resultados confirman que el monocatión (H_3P^+) y el monómero base-libre (H_2P) absorben en la misma región del espectro. La detección de dos pK_a diferenciados en dos unidades de pH contrasta con los valores de pK_a de porfirinas sustituidas en *meso* por grupos arilo, en donde se acostumbra a detectar una transición promedio debido a la poca diferencia entre los valores de pK_{a3} y pK_{a4} . La presencia de los grupos sulfonato unidos directamente en las posiciones *meso* convierte en más básico el anillo de porfirina para la primera protonación, y disminuye la basicidad para la segunda protonación.

Se han obtenido por primera vez en forma de ácido sulfónico las porfirinas H_4TPPS_4 y H_3TPPS_3 . El $\text{pK}_{a(1/2)}$ aparente para estas porfirinas, obtenido en ausencia de contraiones externos a la propia ionización de la porfirina, es de $5,0 \pm 0,2$ para la H_4TPPS_4 y $4,9 \pm 0,2$ para la H_3TPPS_3 .

3) La evolución en agua pura de la homoasociación de H_4TPPS_4 y H_3TPPS_3 es mucho más lenta que la de las correspondientes sales sódicas (Na_4TPPS_4 y Na_3TPPS_3) y no se alcanza un estado estable final ni tras varias semanas.

Hemos confirmado la presencia de diferentes etapas jerárquicas de la agregación: los últimos estadios de agregación muestran una evolución más lenta que el rápido equilibrio ácido/base inicial y que los primeros pasos de la agregación.

4) Los ácidos sulfónicos H_4TPPS_4 y H_3TPPS_3 interactúan con las paredes de los recipientes de vidrio neutro y vidrio Pyrex. El almacenamiento durante varias semanas de soluciones diluidas de H_4TPPS_4 en viales de vidrio topacio resultó en la formación de una metaloporfirina de Si. Estos ácidos sulfónicos se adsorben formando una monocapa de porfirina en su forma monomérica neutra sobre superficies de cuarzo a partir de soluciones diluidas. Esta monocapa, fuertemente adsorbida (no se elimina con H_2O , sino únicamente con soluciones ácidas o salinas), sirve como sustento para la adsorción de más capas de porfirina neutra y también sirve de punto de anclaje para la adsorción de J-agregados (las capas adicionales de porfirina neutra y de agregado se eliminan bien con lavados con H_2O pura).

5) En estado sólido las porfirinas anfifílicas (H_nTPPS_n ; $n= 3, 4$), cuando hay presente una cantidad de H_2O menor que la requerida para estabilizar los J-agregados, se estabilizan intermolecularmente lado-a-lado, pero formando agregados de menor extensión. Los cálculos aproximados para estimar la interacción de acoplamiento excitónico para H_nTPPS_n ($n= 3, 4$) indican que la banda obtenida a 455 nm se debe a un dímero formado por dos porfirinas en su forma ácida zwitteriónica.

6) El estudio mediante AFM permite seguir el desarrollo de las nanoestructuras de los ácidos sulfónicos H_4TPPS_4 y H_3TPPS_3 . Las mesofases de H_4TPPS_4 son cintas que con el tiempo sólo aumentan su longitud pero mantienen una anchura uniforme dentro de un rango relativamente estrecho (35 nm - 60 nm) y una altura constante de 3,2 nm. En cambio para la H_3TPPS_3 en un primer estadio se observan cintas rectas, de anchura similar (35 nm - 80 nm) y de altura igual que las de H_4TPPS_4 , que evolucionan con el tiempo plegándose espontáneamente. Hemos propuesto un modelo de bicapa para los agregados de ambas especies (H_nTPPS_n ; $n= 3, 4$) que difieren en la naturaleza de su interficie, iónica para los homasociados de H_4TPPS_4 e hidrofóbica para los de H_3TPPS_3 . Las imágenes de AFM también

mostraron la formación sobre la superficie de HOPG de una monocapa del monómero ácido zwitteriónico para ambas porfirinas.

7) El autoensamblaje de Na_4TPPS_4 muestra una influencia jerárquica del orden de adición NaCl/porfirina en su comportamiento de agregación. Por debajo de una concentración final de porfirina de $3 \mu\text{M}$ se puede llegar escoger la especie resultante dependiendo del orden de adición. En este rango de concentraciones ($< 3 \mu\text{M}$) la adición del NaCl antes que la porfirina muestra la aparición de J-agregados mientras que al adicionar primero la porfirina estos no se detectan.

8) La agitación de soluciones agregadas de H_nTPPS_n ($n= 3, 4$) favorece la homoasociación. La agitación de los agregados de H_4TPPS_4 provoca la ruptura mecánica de los agregados. En el caso de los agregados de H_3TPPS_3 la agitación acelera el proceso de plegamiento y fomenta la formación de estructuras plegadas regulares en comparación con las estructuras plegadas irregulares generadas en las soluciones en reposo. Las mesofases detectadas para H_3TPPS_3 indican que es necesaria una anchura crítica para que se produzca el plegamiento.

9) La agitación de soluciones concentradas recién preparadas de H_3TPPS_3 permite la selección estadística del signo de quiralidad de las bandas de DC según sea el sentido de agitación utilizado.

10) Mediante el contacto de unos segundos de soluciones diluidas de *rac*-MEG y 3-*sn*-MEG sobre grafito (HOPG) se obtiene una monocapa que muestra detalles estructurales indicativos de la resolución espontánea a dominios bidimensionales enantiomórficos en el caso de la especie racémica. Estos resultados sugieren que la monocapa de monoestearato de 1-glicerilo se origina a partir de especies ordenadas en la interficie aire-agua de la gota de deposición. Consecuentemente, la detección de conglomerados bidimensionales sobre el sustrato grafito implica que la discriminación quiral ya tiene lugar en la interficie aire-agua.

